# OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE AND OPTICAL INFORMATION RECORDING

Publication number: JP3258590
Publication date: 1991-11-18

Tavantarı

1991-11-10

Inventor:

AKAHIRA NOBUO

Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international:

B41M5/26; G11B7/00; G11B7/0045; G11B7/24; G11B7/243; G11B7/26; B41M5/26; G11B7/00; G11B7/24; G11B7/26; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/00;

G11B7/24; G11B7/26

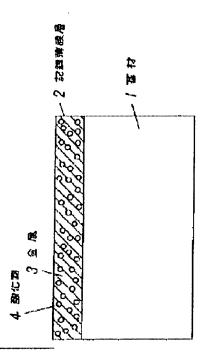
- European:

Application number: JP19900057170 19900308 Priority number(s): JP19900057170 19900308

Report a data error here

#### Abstract of JP3258590

PURPOSE: To ensure that a highly sensitive optical recording medium is obtained by providing a constitution in which a thin recording film layer generates optically detectable change due to a mutual reaction caused by the heat generation and temperature increase of two different materials in a mixed state or a laminated state under the projection of a laser beam, on a substrate. CONSTITUTION:In an optical information recording medium where a thin recording film layer 2 which causes an optically sensible change at least upon projection of a laser beam is provided on a substrate 1, the fine recording film layer 2 consists of a mixture or a laminated product of two materials, which react with each other, if their temperature is increased due to heat generated by projection of a laser beam, resulting in a thermal reaction. Under this constitution, if the thin recording film layer 2 is thermally caused to increase its temperature by irradiating a medium with a laser beam, a thermal reaction occurs to generate a larger heat energy than an energy charged by projection of a laser beam. Therefore, it is possible to record data by allowing even a small optical power of laser beam to change the condition.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3−258590

®Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 43公開 平成3年(1991)11月18日 B 41 M 5/26 G 11 B 7/00 K B 7520-5D 7215-5D 7/26 7215-5D 8305-2H B 41 M 5/26 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

光学的情報記録媒体およびその製造方法および光学的情報記録方法

②特 願 平2-57170

20出 願 平2(1990)3月8日

@発 明 者 赤 平 信 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑩出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

個代 理 人 弁理士 小鍜治 明 外2名

## 明細音

#### 1、 発明の名称

60発明の名称

光学的情報記録媒体およびその製造方法および 光学的情報記録方法。

# 2、 特許請求の範囲

(1) 基材状に 少なくともレーザー光照射により光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を設けた光学的情報記録媒体であって、

記録薄膜層が異なる2つの材料の混合物あるいは積層物からなり2つの材料はレーザー光照射により発熱昇温させると互いに反応しその反応が発熱反応であることを特徴とする光学的情報記録媒体

(2) 基材上に 少なくともレーザー光照射により光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を設けた光学的情報記録媒体であって、

記録 群 膜層 が 少 なくとも 1 種 の 金属と 少 なくとも 1 種 の 酸 化 物 と の 混合物 か ら な り、 前 記 金属 を酸 化 して で き る 酸 化 物 の 標 準 生 成 エ ネ ル ギ ー が 前 記 酸 化 物 の 標 準 生 成 エ ネ ル ギ ー よ り も 小 さ い こ と

## を特徴とする光学的情報記録媒体

- (3) 基材状に 金属とその金属を酸化してできる酸化物の標準生成エネルギーよりも標準生成エネルギーが高い酸化物をそれぞれ別の蒸発源から基材上に真空蒸着することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。
- (4) 基材上に 金属とその金属を酸化してできる酸化物の標準生成エネルギーよりも標準生成エネルギーが高い酸化物をそれぞれ別のターゲットから基材上にスパッタ成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。
- (5) 基材を回転させることを特徴とする請求項 3または4に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。
- (6) 基材上に記録碑膜層を設けた光学的情報記録媒体にレーザー光照射によって光学的に検知し得る変化を生じさせる光学的情報記録方法であって

金属と酸化物の混合物からなり、 前記金属を酸化してできる酸化物の標準生成エネルギーが前記

-1-

特閉平 3-258590(2)

酸化物の標準生成エネルギーよりも低い記録薄膜層を レーザー光をレンズにより収束して照射することによって発熱昇温させ、前記金属で前記酸化物を還元して光学的に検知しうる変化を生じせしめることを特徴とする光学的情報記録方法。 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は 光・熱等を用いて高密度に情報を記録再生する光学的情報記録媒体に関するものである。

従来の技術

媒体」あるいは単に「媒体」と記述する。

光記録媒体の基本的な構造は表面が平坦な基材 上にレーザースポット光照射によって何らかの状 態が変化する記録薄膜層を設けたものである。 信 号の記録・再生は以下のような方法を用いる。 す なわち 平板状の媒体を例えばモーター等による 回転手段や並進手段により移動させ この媒体の 記録薄膜面上にレーザー光を収束し照射する。 こ. の時レーザー光が記録蓐膜面上に収束するように 焦点合わせ(フォーカス)制御を行なうのが普通 である。 記録薄膜はレーザー光を吸収し昇温する レーザー光の出力をある閾値以上に大きくすると 記録薄膜の状態が変化して情報が記録される。 こ・ の閾値は記録薄膜自体の特性の他に基材の熱的な 特性・媒体の光スポットに対する相対速度等に依 存する量である。 記録された情報は記録部に前記 閾値よりも十分低い出力のレーザー光スポットを 照射し その透過光強度 反射光強度あるいはそ れらの偏光方向等何らかの光学的特性が記録部と 未記録部で異なることを検出して再生する。 この

-3-

時記録され変化した一連の状態をレーザー光が正確に追随するようにトラッキング制御を行なうのが普通である。 またあらかじめ基材上に凹凸の溝形状を形成する等なんらかのトラッキングガイドを設け、それを用いてトラッキング制御を行ないながら記録・再生を行なうことも知られている。

このような光記録媒体の応用例としてビデオ画像ファイル 文書ファイル用の光記録ディスク、コンピューター外部メモリー用(データファイル)の光記録ディスクがある。 またカード状の光記録媒体も提案されている。

光記録媒体上の記録薄膜層としては 小さいレーザーパワーで状態が変化し 大きな光学的変化を示す材料および構造が望まれる。

記録 稗膜層としては Bi、 Te あるいはこれらを主成分とする金属 薄膜 Te を含む 化合物 薄膜が知られている。 これらはレーザー光照射により 薄膜が溶融あるいは蒸発し小孔を形成する 穴開け型の記録を行い この記録部とその周辺部からの 反射光あるいは透過光の位相が異なるため干渉で

打ち消しあって あるいは回折されて検出系に至る反射光量あるいは透過光量が変化することを検出して再生を行う。 このような記録材料には SeーTe系の材料(特公昭 5 9 - 3 5 3 5 6 号公報)、 TeーC系の材料(特開昭 5 8 - 7 1 1 9 5 号公報)が提案されている。 また有機色業系の材料も提案されている。

他に相変化型と呼ばれる 結晶構造の変化により形状の変化を伴わずに光学的な変化をするカルコンゲン化物構態 テルルおよび酸化ケルルルからな TeーTeOzを主成分とする酸化物系 た TeーTeOzを主成分とする 神膜も知られている CeOzーPdを主成分とする 神膜も知られている CeOzーPdを主成分とする 神膜も知られている 「特別昭61ー68296号公報)。 これらは 国田昭61ー68296号公報)。 これらは 国田昭は この部分で 透過光ある 化 に この部分で 透過光ある 変化 大型の が変化 大型の の に とを 検出 に で 変化 して 保号を 再 と が 変化する ことを 検出 して 保号を 再 と が 変化することを 検出 して 保号を 再

-5-

特開平 3-258590(3)

る。 さらにレーザー光を吸収する層と光学特性が 変化する層を積層した構成の記録媒体も提案され ている(特平公1-14039号公報)。

これらとは別に再生専用型と呼ばれる光記録媒 体がある。 再生専用型の光記録媒体は あらかじ め信号が凹凸ピットの形状で記録された樹脂製の 複製媒体をレーザー光で再生するものである。 複 製媒体(レプリカ)はニッケル製の金型(スタン パー)から樹脂成形された樹脂基板にアルミニウ ム ( A 1 )、 金 ( A u ) 等の光反射層を真空蒸着 して作られ 大量生産が可能である。 再生専用型 媒体は反射層を持っているために反射率が高く再 生信号が大きくとれる。 また反射光量が大きいた めフォーカス・トラッキング制御もかけやすい 再生専用型媒体の応用例として家庭用の光学式ビ デオディスク、 ディジタルオーディオディスク ( CD)、 さらにCDをパーソナルコンピュータの ROM (read only memory) に応用したCD-R OMなどがある。

このような再生専用型の媒体と互換性のある記

-7-

さくなり、 記録感度の面で不利である。 とくに穴 開け型の金属薄膜を使う場合や相変化型の場合には記録薄膜の熱伝導率が比較的大きいので反射率の大きい光学設計をしても感度が低下して記録に要するレーザーパワーが大きくなり過ぎて実用的ではない。

有機色素は変化温度が低く熱伝導率も低いので高感度であり、吸収が小さくても実用的なレーザーパワーで記録が可能であるが、光学定数が小さいので高反射率にするには別に金属反射層を設ける必要があり構造が複雑になる。また、有機色素系材料は耐候性特に紫外線照射により劣化を生ずるという課題もある。

本発明の目的は高感度な記録媒体を提供することにある。 また本発明のいま一つの目的は反射率が大きく、 再生専用の記録媒体と再生装置での互換がとりやすく、 かつ構造が簡単で耐候性のよい記録媒体を提供することにある。 さらに本発明は上記の記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。 さらに本発明のいま一つの目的は上記記

録可能な媒体も提案されている。例えば、樹脂店 材状に有機色素層と反射層を設けて高反射率を実 現し記録した媒体が再生専用型媒体にあわせて設 計された再生装置で再生が可能な媒体が提案され ている(特開平1-196318)。

発明が解決しようとする課題

以上のような光記録媒体の中で穴開け型のものは反射光盤変化は大きく取れるが、きれいな穴を形成することが難しく再生時のノイズが大きいまた、密若した保護構造がとれず、いわゆるエアーサンドイッチ構造といわれる複雑な中空構造をとる必要があり、製造が難しくコスト高である。

相変化型の光記録媒体は形状変化を伴わないので簡単な構造がとれ製造が容易で低コストの媒体であるが、記録膜材料の光学定数が小さいので反射率が小さい。 反射率を大きくするためには光学的な設計に基づく複雑な多層構造や反射層が必要である。

さらにこれらすべての媒体に共通して貫えることであるが反射率が高いと薄膜自身の光吸収が小

-8-

録媒体への光学的な情報記録方法を提供すること にある。

課題を解決するための手段

基材状に少なくとも 2 つの材料の混合状態あるいは積層状態からなり 2 つの材料はレーザー光照射により発熱昇温させると互いに反応しその反応が発熱反応である記録薄膜層を設けた構成とする

作用

上記のような構成にすると媒体にレーザー光照射をして記録薄膜を発熱昇温させると発熱反応をおこしてレーザー光照射より投入されたエネルギーより大きな熱エネルギーが生じるため、小さなレーザー光パワーでも状態を変化させ記録を行なうことができる。

-10-

特開平 3-258590(4)

具体的には 上記のような構成にすると媒体にすると類はにすると類はにすると類はなり、 ここのような構成を発熱 昇温 にに出る で記録 茂元 された 部分は 還元 された でも 選元 反応 が 始 る で といる で で も 還元 反応 が が 進 み 上記 の よう な 質元 反応 が が 進 み 上記 の よう な 横成 で で よって で きる。 して 持って いる ために 反射 率が 大き い

#### 実 施 例

第一図に本発明の1実施例の構成を示す。 基材 1 は平坦で記録 膵 腰層を形成 可能 なものがあれば よいが、 熱伝 事 率 が小さいもの、 透明 なものが好 ましく、 ガラス・樹脂等の 平板が使える。 また 基材 表面にトラッキングガイド用の 溝等の 凹凸形 状があってもよい。 石英ガラス ソーダガラス ほう 珪酸 ガラス ポリカーボネート樹脂 ポリメ チルメタアクリレート樹脂 エポキシ系樹脂 オ

-11-

成する金属の組み合わせであればどのような組み合わせでもよい。 例えば金属 3 に A 1、 酸化物 4 に T e O 2 を選んだ場合この混合物を加熱昇温すると

4 A ] + 3.T e O 2 → 2 A ] 2 O 2 + 3 T e の還元発熱反応をおこす。 この結果光学定数が変化する。

(以下余白)

レフィン系樹脂等の平板が使える。

基材1上に記録薄膜層2を設ける。 記録薄膜層2 は金属3 と酸化物4 との混合物からなっている。金属3を酸化してできる酸化物の模準生成エネルギーは酸化物4の模準生成エネルギーより低いレベルのものを選ぶ。この混合物を加熱昇温すると金属3により酸化物4が避元され金属3の酸化物と酸化物4の避元物に変化する。この避元反応応は上記のエネルギーレベルの大小関係では発熱反応である。

第1表にいくつかの代表的な酸化物の標準生成エネルギーの値を示す。 金属1として例えばA1、Fe、Mnなどが使える。 これらの酸化物A1 \* O \*、Fe \* O \*、Mn \* O \* の標準生成エネルギーはいずれも-1000kJ/mol以下と小さい。 これに対して酸化物 4として相対的に標準生成エネルギーレベルの高いBi \* O \*、Cu \* O、In \* O \*、MoO \*、Pb \* O、Te O \* などが使える。 相対的に酸化物の生成エネルギーが低い酸化物を形対的に酸化物の生成エネルギーが低い酸化物を形

-12-

第1 表 酸化物の 標準生成エネルギー ・化学便覧(丸善) 改定 3 版より

	-
酸化物	標準生成エネルギー (k J / m o l )
A 1 2 O 2	1 6 7 5. 3
B i 2 O 2	- 5 7 3. 9
Cu2O	- 1 6 9
F e + O +	- 1 1 1 8
In 2O a	- 9 2 5. 8
M n a O 4	- 1 3 8 8
МоОз	- 7 4 5. 1
P b 2 O	- 2 7 7
T e O :	- 3 2 2. 6

両者の混合形態は第1図には金属3中に酸化物 4が分散している状態を示しているが 逆に酸化物4中に金属3が分散していてもよい また還元 反応をおこすには両者が接触していればよく、第

特開平 3-258590(5)

2 図のように両者がそれぞれ層状に積層した状態でもよい。また両者の接触面積を大きくするため第3 図のように多層に積層した状態でもよい。この場合基材に接する層が金属3であるか酸化物4であるかは任意である。

金属および酸化物はそれぞれ 1 種類である必要は無く複数の混合物であってもよい。 その場合はその複数の金属あるいは酸化物のうちの少なくとも 1 対の金属と酸化物の組み合わせが上記の条件を満たしていてその量が還元反応により光学的に検知しうる変化を生ずるのに十分あればよい。

また図には示していないが、光学的な効率の向上や熱的な条件の制御のために無機誘電体層や金属反射層を基材と記録薄膜層の間や記録薄膜層の上にに設けることも任意である。 さらに機械的な保護のために樹脂等で記録膜の上を被覆してもよい

次に本発明の記録薄膜層の製法について説明する。 通常光記録媒体の記録薄膜としての金属や酸化物は真空蒸着法やスパッタリング法を用いて成

-15-

膜法を用いてもよい

また第2図や第3図に示すような積層状態で両者を接触させる場合も金属および酸化物をそれぞれ別の蒸着源あるいはターゲットを用いて逐次に基材上に成膜することにより形成することができる。この場合も基材をそれぞれの蒸着源の上を回転させることにより逐次にそれぞれの層の均一な層形成をすることも可能である。

それぞれ複数の金属および酸化物を用いる場合にもこの方法で成膜することができる。 その場合 酸化物のみを 1 つの蒸着源あるいはターゲットを用いて成膜することもできる しょらに 多数の蒸着源あるいはターゲットを用いて成膜することもできるしならに

-16-

基材に厚さ 1. 2 mmのポリメチルメタアクリリート樹脂板を用いる。 2 つの電子ピーム統ターで電子ピーム蒸着装置を用いて、基材のホルルらーを毎分 1 2 0 rpmの回転数化物 TeOzをそれがらいる。 それぞれの蒸着源から 変密 変形で 地積する。 それぞれの蒸着源からの蒸着レートを制御する。 それぞれの蒸着源からの蒸着してに記録 専 膜を形成して 1 9 0 % TeOz 1 0 %の組成比を持つ混合材料を膜厚 5 0 nm形成した。 こ

-17-

特開平 3-258590(6)

サンプルを波長830nmで測定したところ 基材側からの反射率が約70% 透過率が1%未満すなわち吸収率が約30%あった。このサンプルに静止状態で波長830nmの半導体レーザー光を開口数 0. 5のレンズ系で収束して基材側から照射したところ入射レーザーパワー15mW、パルス幅100nsのパルス照射により状態が変化することが確認された。

この記録薄膜を有機溶剤を用いポリカーボネート樹脂基材を熔融して剝離し高倍率の透過電子顕微鏡で観察したところ レーザー光照射により変化した部分にA12〇3の結晶構造が見出されA1がTe〇2を還元してA12〇3になっていることが確認された。

#### 実施例2

基材に厚さ 1. 2 m m 直径 1 2 0 m m のポリカーポネート樹脂板に幅 0. 7 μ m 深さ 6 0 n m ピッチ 1. 6 μ m のガイドトラックをスパイラル状に形成した円盤を用いる。 この基材の上に実施例 1 と同様の製造方法を用いてモル比で Α 1

-19-

単で耐候性のよい光記録媒体を提供することができる。

#### 4、 図面の簡単な説明

第1 図は本発明の1 実施例の構成を示す断面模式図 第2 図および第3 図は本発明の他の実施例の構成を示す断面模式図 第4 図は本発明の記録方法の実施例を説明する模式図である。

1・・・・基林 2・・・・記録薄膜層

3・・・・金鳳 4・・・・酸化物

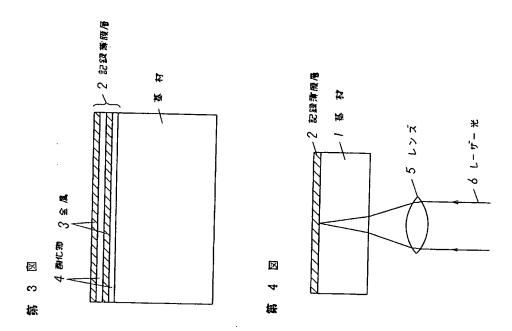
5・・・・レンズ 6・・・・レーザー光代理人の氏名 弁理士 要野重孝 ほか1名

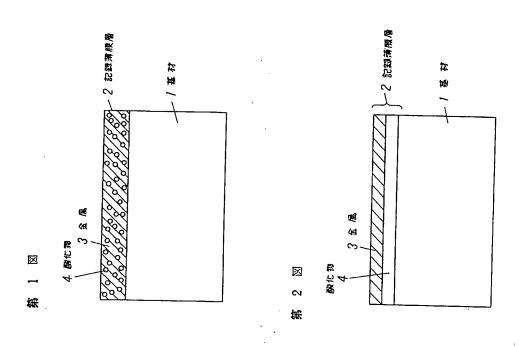
90% TeOe 10%の組成比を持つ混合材料を膜厚50nm形成した。

#### 発明の効果

本発明によれば高感度な光記録媒体を提供できる。 また 反射率が大きく、 再生専用の記録媒体と再生装置での互換がとりやすく、 かつ構造が簡

-20-





特開平 3-258590(8)

神詩 īE. ===



平成3年2月 10

特許庁長官殿

1 事件の表示

平成2年 特 許 願 第 57170 号

2 発明の名称

光学的情報記録媒体およびその製造方法および 光学的情報記録方法

3 補正をする者

事件との関係 脌 Ht ØΑ 大阪府門真市大字門真1006番地 住 所 (582) 松下電器產業株式会社 么 称 代表者 谷 # 073

代理人〒571

大阪府門真市大字門真 1006番地 住 所 松下電器産業体及 (7242) 弁理士 小鍜治 明 (ほか2名)

氏 夕

[連絡先 電話(東京)434-9471]

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の関 明細費の発明の詳細な説明の欄



生成エンタルピーは生成熟ともいいある化合物 がその成分元素の単位から作られる時の反応熱を いら。 通常は1molあたりの量で表わす。 特に 1 気圧における生成エンタルピーを標準生成エン タルピーあるいは標準生成熱という。 酸化物の場 合標準生成エンタルピーはマイナスの最でありこ の絶対値が大きい程すなわちレベルが低い程酸化 しやすい。」と補正します。

(8)明細費の第16頁第3行目の「蒸篭源用いるて 真空蒸着」を「蒸着源を用いる真空蒸着」と補正 します。

(7)明細掛の第17頁第18行目の「10kW/m m2」を「10kW/mm2」と補正します。

- 3 -

6. 捕正の内容

(1)明細傳の特許翻求の範囲を別紙の通り補正しま 甘.

(2)明細母の第8百第5行目の「特別平1-196 3 1 8 」を「特 開 平 2 - 1 3 2 6 5 6 」と 棚 正 し ます。

(3)明細費の第10頁第10行目から第11行目、 第10頁第11行目、 第12頁第4行目から第5 行目、 第12頁第5行目、 第12頁第11行目か ら第12行目、第12頁第14行目、第12頁第 16行目から第17行目、第14頁第1行目およ び第14頁の第1段右欄上段の「標準生成エネル ギー」を「標準生成エンタルピー」と補正します。 (4)明 細 费 の 第 1 2 頁 第 1 9 行 目 お よ び 第 1 2 頁 第 20行目の「生成エネルギー」を「生成エンタル ピー」と補正します。

(5)明細掛の第12頁第10行目の 「である。」を 「である。

-2-

2、 特許額求の範囲

(1) 基材状に、少なくともレーザー光照射によ り光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を 設けた光学的情報記録媒体であって、

記録薄膜層が異なる2つの材料の混合物あるい は積層物からなり2つの材料はレーザー光照射に より発熱昇温させると互いに反応しその反応が発 熱反応であることを特徴とする光学的情報記録媒

(2) 基材上に、 少なくともレーザー光照射によ り光学的に検知し得る変化を生じる記録薄膜層を 設けた光学的情報記録媒体であって、

記録薄膜層が少なくとも1種の金属と少なくと も1種の酸化物との混合物からなり、前記金属を 酸化してできる酸化物の標準生成エンタルピーが 前記酸化物の標準生成エンタルピーよりも小さい ことを特徴とする光学的情報記録媒体。

(3) 基材状に、 金属とその金属を酸化してでき る酸化物の標準生成エンタルピーよりも標準生成 エンタルピーが高い酸化物をそれぞれ別の蒸発派

特開平 3-258590(9)

から基材上に真空蒸發することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

(4) 甚材上に、 金属とその金属を酸化してできる酸化物の<u>標準生成エンタルピー</u>よりも<u>標準生成エンタルピー</u>よりも<u>標準生成エンタルピー</u>よりも標準生成エンタルピーが高い酸化物をそれぞれ別のターゲットから甚材上にスパック成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

(6) 抵材上に記録薄膜層を設けた光学的情報記録媒体にレーザー光照射によって光学的に検知し得る変化を生じさせる光学的情報記録方法であって、

金属と酸化物の混合物からなり、 前記金属を酸化してできる酸化物の 標準生成エンタルピー が前記酸化物の 標準生成エンタルピーより も低い 記録 薄膜層を、 レーザー光をレンズにより 収束して 照射することによって発熱界温させ、 前記金属で前記 酸化物を還元して光学的に検知しうる変化を生

-2-

じせしめることを特徴とする光学的情報記録方法。

<del>--657---</del>